



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 42 35 302.5
㉑ Anmeldetag: 20. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 21. 4. 94

⑥1 Int. Cl.⁵:
C 08 L 67/02
C 08 L 21/00
C 08 K 3/34
C 08 K 3/22
C 08 K 3/04
B 29 C 59/16
B 23 K 26/00
// C08J 7/00, H01H
9/18, H01G 1/02, 1/04

DE 42 35 302 A 1

㉗ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ Erfinder:
Magerstedt, Herbert, Dipl.-Ing., 4130 Moers, DE;
Zander, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 4300 Essen, DE; Paul,
Friedemann, Dipl.-Ing., 5060 Bergisch Gladbach, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Thermoplastische Formmassen auf Basis Polyalkylenterephthalat für die Laserbeschriftung

㉚ Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyalkylenterephthalat, und/oder aromatischem Polycarbonat und/oder kautschukelastischem Polymerisat mit einem bestimmten Additivsystem, sowie aus diesen thermoplastischen Formmassen hergestellte Formkörper zur Laserbeschriftung.

DE 42 35 302 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyalkylenterephthalat und/oder aromatischem Polycarbonat und/oder kautschukelastischem Polymerisat mit einem bestimmten Additivsystem, sowie aus diesen thermoplastischen Formmassen hergestellte Formkörper zur Laserbeschriftung.

Wie beispielsweise aus der Literatur Kunststoffe 81(1991) S. 341—346; Kunststoffe 79 (1989) S. 1307—1310, DE-OS 39 17 294 oder EP-A 190 997 A2 bekannt ist, lassen sich Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid, Polyamid, Polycarbonat, Polyalkylenterephthalat etc., durch Laserbestrahlung so an der Oberfläche verändern, daß die aufgebrachte Energie (Laserstrahlung) eine Verfärbung an der Markierstelle erzeugt.

Aus den oben aufgeführten Literaturstellen ist zu entnehmen, daß Kunststoffteile, die einen eine Verfärbung verursachenden Füllstoff oder ein Pigment enthalten, durch Laserbestrahlung beschriftet werden können. Die auftretenden Verfärbungen sind schwarz auf diversen Untergrundfarben oder farbig bis hellgrau auf farbigem oder schwarzem Untergrund.

DE-PS 3 044 722 beschreibt allgemein ein Verfahren zum Herstellen von Kunststoffteilen, wobei dem Kunststoff ein verfügbarer Füllstoff beigemischt wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kunststoff als Füllstoff Ruß oder Graphit beigemischt wird. Es wird allgemein erwähnt, daß als Farbkombination auch weiß auf schwarzem Grund entsteht, Beispiele sind jedoch nicht vorhanden. Als Kunststoff wird lediglich Polyacetal genannt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine thermoplastische Formmasse auf Basis Polyalkylenterephthalat bereitzustellen, wobei die daraus erhältlichen Formkörper oder Formteile durch Laserstrahlung eine weiße kontrastreiche Schrift auf schwarzem oder dunklem Untergrund ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen aus

A. 97,0 bis 99,85 Gew. Teile Polyalkylenterephthalat,

B. 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew. Teile Ultramarinblau

C. 0,05 bis 1,0, vorzugsweise 0,15 bis 0,3, insbesondere 0,17 bis 0,3 Gew. Teile Ruß oder Graphit und

D. 0,05 bis 1,0 vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew. Teile Titandioxid,

wobei die Summe aus A+B+C+D 100 ergibt und wobei jeweils 1 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-Teile Polyalkylenterephthalat durch aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von $< -10^{\circ}\text{C}$ ersetzt werden kann, und die Gesamtmenge an Polyalkylenterephthalat, Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat dann 100 ergibt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der obengenannten thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörper oder Formteilen, die mittels Energiestrahlung, dessen Wellenlänge im nahen UV (Lichtwellenlänge 250 bis 400 nm), sichtbaren Spektralbereich (Lichtwellenlänge 400 bis 750 nm) oder naher IR-Bereich (Lichtwellenlänge 750 bis 1300 nm) liegt, zur Beschriftung eine weiße Schrift auf schwarzem oder dunklem Untergrund zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Beschriftung von Formkörpern bzw. Formteilen, die aus obengenannten thermoplastischen Formmassen hergestellt werden, mit Energiestrahlung (Laserlicht) im nahen UV, sichtbaren Spektralbereich oder nahen IR-Bereich zur Erzeugung einer weißen Schrift auf schwarzem oder dunklem Untergrund.

Weiterhin sind die so beschrifteten Formkörper bzw. Formteile Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein Teil der Polyalkylenterephthalat-Komponente kann durch aromatische Polycarbonate und gegebenenfalls kautschukelastische Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur von $< -10^{\circ}\text{C}$ ersetzt werden. Auch die erfindungsgemäße Zugabe von wiederaufgearbeiteten Bestandteilen der thermoplastischen Formmassen ist möglich, ohne daß die Beschriftbarkeit nachteilig beeinflusst wird.

Zur Laserbeschriftung kann beispielsweise ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser, der bei 1064 nm (532, 355 und 266 nm) Wellenlänge arbeitet oder ein Metaldampfaser, der bei 1290 nm (534 nm) Wellenlänge (Mn-Dampfaser) arbeitet, verwendet werden.

Die optimale Wellenlänge, die zur Bestrahlung auszuwählen ist, ist diejenige, bei welcher der eine Verfärbung verursachende Zusatzstoff am meisten, die thermoplastische Formmasse dagegen am wenigsten Laserlicht absorbiert.

Komponente A:

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff., Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-% bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3,2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4,3-Methylpentandiol-2,4,2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z. B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 36 92 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugtes Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die als Komponente A vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Unter aromatischen Polycarbonaten im Sinne dieser Erfindung werden Homopolycarbonate und Mischungen dieser Polycarbonate verstanden, denen z. B. mindestens eines der folgenden Diphenole zugrunde liegt:

Hydrochinon,

Resorcin,

Dihydroxydiphenyle,

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z. B. in den US-PS 30 28 365, 2999 835, 3 148 172, 2 275 601, 2 991 283, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 22 11 957 der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry und Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise:

2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan

2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,

Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Diphenole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugte aromatische Polycarbonate sind Polycarbonate auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bzw. einem der anderen als bevorzugt genannten Diphenole. Ganz besonders bevorzugt sind solche auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan oder Gemische aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

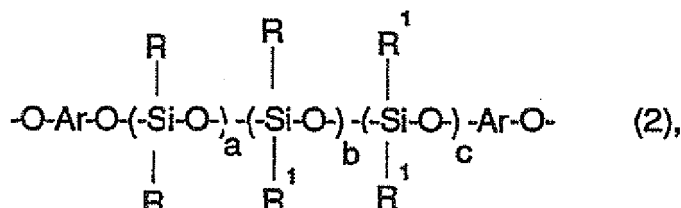
Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Schmelzumesterung eines entsprechenden Bisphenols mit Diphenylcarbonat und in Lösung aus Bisphenolen und Phosgen. Die Lösung kann homogen sein (Pyridinverfahren) oder heterogen (Zweiphasengrenzflächenverfahren) (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, S 33 ff., Intersciences Publ. 1964).

Die aromatischen Polycarbonate besitzen in der Regel mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von ca. 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung).

Copolycarbonate im Sinne der Erfindung sind insbesondere Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere mit mittlerem Molekulargewicht \bar{M}_w von ca. 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) und mit einem Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten von etwa 75 bis 97,5 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-% und einem Gehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten von etwa 25 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 3 Gew.-%, wobei die Blockcopolymere ausgehend von α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltigen Polydiorganosiloxanen mit einem Polymerisationsgrad P_n von 5 bis 100, bevorzugt 20 bis 80, hergestellt werden.

Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockpolymeren können auch eine Mischung aus Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit üblichen polysiloxanfreien, thermoplastischen Polycarbonaten sein, wobei der Gesamtgehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten in dieser Mischung ca. 2,5 bis 25 Gew.-% beträgt.

Solche Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Polymerkette einerseits aromatische Carbonatstruktureinheiten (1) und andererseits Aryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane (2) enthalten,



worin

Ar gleiche oder verschiedene Arylreste aus Diphenolen sind und

R und R¹ gleich oder verschieden sind und lineares Alkyl, verzweigtes Alkyl, Alkenyl, halogeniertes lineares Alkyl, halogeniertes verzweigtes Alkyl, Aryl oder halogeniertes Aryl, vorzugsweise aber Methyl bedeuten, und die Anzahl der Diorganosiloxy-Einheiten n = a + b + c = 5 bis 100, vorzugsweise 20 bis 80, ist.

Alkyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C₁—C₂₀-Alkyl, Alkenyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C₂—C₆-Alkenyl; Aryl ist in vorstehender Formel (2) C₆—C₁₄-Aryl. Halogeniert bedeutet in vorstehender Formel teilweise oder vollständig chloriert, bromiert oder fluoriert.

Beispiele für Alkyle, Alkenyle, Aryle, halogenierte Alkyle und halogenierte Aryle sind Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Phenyl, Naphthyl, Chlormethyl, Perfluorbutyl, Perfluorooctyl und Chlorphenyl.

Derartige Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren sind z. B. aus US-PS 3 189 662, US-PS 3 821 325 und US-PS 3 832 419 bekannt.

Bevorzugte Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren werden hergestellt, indem man α,ω-Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane zusammen mit anderen Diphenolen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Verzweigern in den üblichen Mengen, z. B. nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren (s. dazu H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates Polymer Rev. Vol. IX, Seite 27 ff., Interscience Publishers New York 1964) umgesetzt, wobei jeweils das Verhältnis der bifunktionellen phenolischen Reaktanten so gewählt wird, daß daraus der erfindungsgemäße Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten und Diorganosiloxy-Einheiten resultiert.

Derartige α,ω-Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane sind z. B. aus US 3 419 634 bekannt.

Die kautschukelastischen Polymerisate umfassen Copolymerisate — insbesondere Pfropfcopolymerisate — mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind:

Chloropren, Isopren, Isobuten, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate wie sie, z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393—406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Die Polymerisate besitzen einen Gelgehalt von über 20, vorzugsweise über 40 Gew.-%. Die Glasübergangstemperatur (T_g) liegt unter -20°C.

Bevorzugte Polymerisate sind selektiv hydrierte Blockcopolymerisate eines vinylaromatischen Monomeren (X) und eines konjugierten Diens (Y) von X-Y-Typ. Diese Blockcopolymerisate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Im allgemeinen kann für die Herstellung der geeigneten X-Y-Blockcopolymerisate aus Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol usw. und aus konjugierten Dienen, wie Butadien, Isopren usw., die für die Herstellung von Styrol-Dien-Blockcopolymerisaten verwendete Technologie benutzt werden, die in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Bd. 15, Interscience, N.Y. (1971) auf den Seiten 508 ff. beschrieben ist. Die selektive Hydrierung kann auf an sich bekannten Wegen durchgeführt werden und bedeutet, daß die ethylenischen Doppelbindungen im wesentlichen vollständig hydriert werden, wobei die aromatischen Doppelbindungen im wesentlichen unbeeinflusst bleiben.

Derartige selektiv hydrierte Blockcopolymerisate werden z. B. in der DE-OS 30 00 282 beschrieben.

Bevorzugte Polymerisate sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Poly(meth)acrylsäureester, z. B. Copolymerisate aus Styrol oder Alkylstyrol und konjugierten Dienen (schlagfestes Polystyrol), d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art, mit Acryl- oder Methacrylsäureestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/- Styrol- oder Butadien/Acrylni-

tril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) bzw. in der DE-A-31 05 364 und DE-A-30 19 233 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate sind z. B. ABS-Polymerisate (sowohl Misch- als auch Pfropftypen), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Darüber hinaus sind besonders bevorzugte Polymerisate Pfropfpolymerisate, die durch Pfropfreaktion von

I. 10 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% bezogen auf Pfropfprodukt, mindestens eines (Meth)Acrylsäureesters und/oder eines Gemisches aus

10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril und

60 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

II. 60 bis 90, vorzugsweise 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pfropfgrundlage erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage II $\geq 70\%$ (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats C 0,2 bis 0,6 μm , vorzugsweise 0,3 bis 0,5 μm betragen (vgl. z. B. EP 0 131 202).

(Meth)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen.

Die Pfropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 30 Gew.-% bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie z. B. Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage II besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren I bekanntlich nicht vollständig auf die Pfropfgrundlage II aufpfropfen, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten auch solche Produkte verstanden, die neben den eigentlichen Pfropfpolymerisaten auch Homo- und Copolymerisate der eingesetzten Pfropfmonomeren I enthalten.

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gew.-Verhältnis von aufgefropften Pfropfmonomeren zu Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann bestimmt werden mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782–796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließende Teilchenauszählung (C. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14, (1970), 111–129) oder mittels Lichtstreuungsmessungen.

Besonders bevorzugte kautschukelastische Polymerisate sind z. B.: auch Pfropfpolymerisate aus

a) 25 bis 98 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Pfropfpolymerisat, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und

b) 2 bis 75 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Pfropfpolymerisat, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von (a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur von 25°C hätten, als Pfropfmonomere.

Die Acrylatkautschuke (a) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-% anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Sofern die als Pfropfgrundlage (a) eingesetzten Acrylatkautschuke – wie nachfolgend beschrieben – ihrerseits bereits Pfropfprodukte mit einem Dienkautschukern sind, wird zur Berechnung dieser Prozentangabe der Dienkautschukern nicht mitgezählt. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 – C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 – C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat und aromatische Ester wie Benzylacrylat und Phenethylacrylat. Sie können einzeln oder in Mischung eingesetzt werden.

Die Acrylatkautschuke (a) können unvernetzt oder vernetzt, vorzugsweise partiell vernetzt sein.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Alylmethacrylat, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat und -isocyanurat, Tris-acryloyl-s-triazine, insbesondere Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Pfropfgrundlage (a).

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf < 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage (a) zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage (a) dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 – C_6 -alkylether. Bevorzugte Acrylkautschuke als Pfropfgrundlage (a) sind Emulsions-

polymerisate, die einen Gelgehalt von ≥ 60 Gew.-% aufweisen.

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krämer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage (a) können auch Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern enthalten.

Der Anteil des Polydien-Kerns in der Pfropfgrundlage (a) kann 0,1 bis 80, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (a), betragen. Schale und Kern können unabhängig voneinander unvernetzt, teilvernetzt oder hochvernetzt sein.

Ganz besonders bevorzugt sind die zuvor erwähnten Pfropfpolymerisate aus Polybutadien als Pfropfgrundlage und (Meth)Acrylsäureester und Acrylnitril als Pfropfaufgabe, wobei die Pfropfgrundlage aus 65 bis 90 Gew.-% Teilen vernetztem Polybutadien mit einem Gelgehalt von über 70% (in Toluol) und die Pfropfgrundlage aus einem 5 : 1 bis 20 : 1 Gemisch aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat bestehen (z. B. DE 31 05 364, DE 30 19 233).

Die Formmassen können Nukleierungsmittel wie Mikrotalk enthalten. Weiterhin können die Formmassen übliche Zusatzstoffe wie Gleit- und Entformungsmittel, Verarbeitungsstabilisatoren, Füll- und Verstärkungstoffe sowie weitere Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die Nukleierungsmittel und üblichen Zusatzstoffe außer Füll- und Verstärkungstoffe können in Mengen von ca. 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile thermoplastische Formmasse, aus A + B + C + D zugegeben werden.

Füll- und Verstärkungstoffe können in Mengen von 1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C + D zugegeben werden.

Weiterhin können die Formmassen 1 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile thermoplastische Formmasse, Flammenschutzmittel enthalten. Als Flammenschutzmittel sind geeignet Halogene wie Tetrabrombisphenololigocarbonat, Ethylenbistetrabromphthalimid, epoxiertes Tetrabrombisphenol-A, Pentabrombenzylacrylate sowie Phosphonate und mineralische Flammenschutzmittel mit hohen Kristallwasseranteilen.

Zur Beschriftung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen werden energiereiche Strahlen des Laserlichts verwendet.

Bevorzugt werden Laser mit gepulstem Licht verwendet mit Pulsenergien von Mikrojoule bis Joule, Leistungsdichten von Kilowatt/cm² bis 100 Megawatt/cm², Pulsbreiten von Microsekunden bis Picosekunden und Repetitionsraten von Hertz bis 250 Megahertz.

Besonders bevorzugt sind gepulste oder pulsmodifizierte frequenzverdoppelte Nd-YAG-Laser oder Metaldampflaser wie Au- oder Cu-Dampflaser.

Die Energiestrahlung des Lasers wird auf die Oberfläche des zu markierenden Materials gerichtet, gegebenenfalls fokussiert. Dabei entsteht an den bestrahlten Stellen eine Verfärbung, ohne daß die Oberfläche des beschrifteten Materials visuell erkennbar beschädigt wird.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Beispielhaft seien elektronische Bauteile, wie z. B. Tasten, Kondensatorbecher, oder Gehäuseteile jeder Art genannt.

Beispiele

Die folgenden Beispiele enthalten 0,6 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A + B + C + D, weitere Zusatzstoffe (0,1 Gew.-% Verarbeitungsstabilisator, 0,1 Gew.-% Antioxidant, 0,3 Gew.-% Entformungshilfsmittel, 0,1% Nukleierungsmittel).

Die in den Beispielen angegebenen Komponenten werden gemischt und in einer Spritzgußmaschine bei üblichen PBT-Verarbeitungsbedingungen (Massetemperatur ca. 260°C) zu Plättchen verarbeitet.

Diese Plättchen werden mit einem Nd-YAG Puls laser (Lichtwellenlänge 1064 nm) bestrahlt.

Beispiel 1

99,7 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT), Grenzviskosität ...
0,05 Gew.-% Ultramarinblau
0,2 Gew.-% Ruß
0,05 Gew.-% Titandioxid.

Es entsteht eine weiße Beschriftung mit gutem Kontrast auf schwarzem Untergrund.

Beispiel 2

99,68 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT),
0,1 Gew.-% Ultramarinblau
0,17 Gew.-% Ruß
0,05 Gew.-% Titandioxid.

Es entsteht eine weiße Beschriftung mit gutem Kontrast auf dunkelgrauem Untergrund.

Beispiel 3

99,65 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT),
0,15 Gew.-% Ultramarinblau
0,15 Gew.-% Ruß
0,05 Gew.-% Titandioxid.

5

Es entsteht eine weiße Beschriftung mit gutem Kontrast auf dunkelgrauem Untergrund.

Beispiel 4

10

99,65 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT)
0,1 Gew.-% Ultramarinblau
0,2 Gew.-% Ruß
0,05 Gew.-% Titandioxid.

15

Es entsteht eine weiße Beschriftung mit sehr gutem Kontrast auf schwarzem Untergrund.

Beispiel 5

20

99,65 Gew.-% Polybutylenterephthalat (PBT)
0,2 Gew.-% Ultramarinblau
0,1 Gew.-% Ruß
0,05 Gew.-% Titandioxid.

25

Es entsteht eine weiße Beschriftung mit sehr gutem Kontrast auf grauem Untergrund.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen aus 30
 - A) 97,0 bis 99,85 Gew. Teile Polyalkylenterephthalat,
 - B) 0,05 bis 1,0 Gew. Teile Ultramarinblau
 - C) 0,05 bis 1,0 Gew. Teile Ruß oder Graphit und
 - D) 0,05 bis 1,0 Gew. Teile Titandioxid,

wobei die Summe aus A + B + C + D 100 ergibt und wobei jeweils 1 bis 60 Gew.-Teile Polyalkylenterephthalat durch aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von $< -10^{\circ}\text{C}$ ersetzt werden kann und die Gesamtmenge an Polyalkylenterephthalat, Polycarbonat und kautschukelastischem Polymerisat dann 100 ergibt. 35

2. Formmasse gemäß Anspruch 1, worin 0,15 bis 0,3 Gew.-Teile Ruß oder Graphit zugesetzt werden.

3. Formmasse gemäß Anspruch 1, wobei jeweils 5 bis 30 Gew.-Teile Polyalkylenterephthalat durch aromatisches Polycarbonat und gegebenenfalls kautschukelastisches Polymerisat ersetzt werden kann. 40

4. Verwendung der Formmasse gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern oder Formteilen, die mittels Energiestrahlung, dessen Wellenlänge im nahen UV, sichtbaren oder IR-Bereich liegt, zur Beschriftung eine weiße Schrift auf schwarzem oder dunklem Untergrund zeigen.

5. Verfahren zur Beschriftung von Formkörpern oder Formteilen, hergestellt aus Formmassen gemäß Anspruch 1, mit Energiestrahlung im nahen UV, sichtbaren oder IR-Bereich zur Erzeugung einer weißen Schrift auf schwarzem oder dunklem Untergrund. 45

6. Laserbeschriftete Formkörper oder Formteile aus Formmassen gemäß Anspruch 1.

7. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, welche Zusätze ausgewählt aus der Gruppe der Nukleierungsmittel, Gleit-, Entformungsmittel, Verarbeitungsstabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammenschutzmittel, weitere Farbstoffe und Pigmente enthalten. 50

55

60

65

- Leerseite -